

## P●ENT ABSTRACTS OF J●A●N

(11)Publication number : 08-238683

(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl.

B29D 11/00  
B32B 9/00  
C08K 9/06  
C09D183/04  
G02B 1/10  
G02C 7/10  
// B29K 83:00

(21)Application number : 07-072355

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1995

(72)Inventor : YAMATANI MASAOKI  
SATO KAZUHARU

(54) HARD COATING AGENT AND ARTICLE FORMED WITH HARD COATING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the problem of yellowing by incorporating hard coating agent which contains silane compound and/or its hydrolysate, surface modifying titanium oxide fine particles, and aluminum perchloride.

CONSTITUTION: A hard coating agent comprises silane compound and/or its hydrolysate of  $R_1mR_2nSi(OR_3)_4-m-n$  ( $R_1$  is organic group having 1-10C alkyl group, aryl group, alkyl halide group, aryl halide group, alkenyl group or epoxy group, (meth)acryloxy group, mercapto group, amino group or cyano group,  $R_3$  is 1-6C alkyl group, aryl group, alkenyl group, alkoxyalkyl group or acyl group, m and n are 0, 1 or 2, and  $m+n$  is 0, 1 or 2), surface modifying titanium oxide fine particles, and aluminum perchlorate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3196558

[Date of registration]

08.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-238683

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 D 11/00		7726-4F	B 2 9 D 11/00	
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
C 0 8 K 9/06	K C Q		C 0 8 K 9/06	K C Q
C 0 9 D 183/04	P M T		C 0 9 D 183/04	P M T
G 0 2 B 1/10			G 0 2 C 7/10	
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-72355

(22)出願日 平成7年(1995)3月6日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 山谷 正明

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 佐藤 和治

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料  
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 ハードコーティング剤及びハードコート膜が形成された物品

(57)【要約】 (修正有)

$R^1_m R^2_n Si(OR^3)_{4-m-n}$

(但し、式中 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ はアルキル基、アリール基などを表わし、 $m$ 及び $n$ は0, 1又は2であり、 $m+n$ は0, 1又は2である。)で示されるシラン化合物及び/又はその加水分解物をバインダーとし、骨材に酸化ケイ素と酸化ジルコニウム又は酸化ケイ素と酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムとにより表面被覆処理した表面

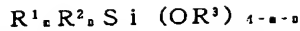
\* \* 【構成】 一般式 (I)

... (I)

改質酸化チタン微粒子と過塩素酸アルミニウムを含有することを特徴とするハードコーティング剤。

【効果】 軽量で加工性に優れるなどのプラスチック製部品の良好な光学特性を維持したまま、不足している耐摩傷性を向上させる。

## 【特許請求の範囲】



(但し、式中 $R^1$ は炭素原子数1~10のアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基を表わし、 $R^2$ は炭素原子数1~10のアルキル基又はアリール基を表わし、 $R^3$ は炭素原子数1~6のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシアルキル基又はアシル基を表わし、 $m$ 及び $n$ は0, 1又は2であり、 $m+n$ は0, 1又は2である。)で示されるシラン化合物及び/又はその加水分解物と、

(2) 酸化チタン微粒子を酸化ケイ素と酸化ジルコニウム又は酸化ケイ素と酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムとにより表面被覆処理した表面改質酸化チタン微粒子と、(3) 過塩素酸アルミニウムとを含有することを特徴とするハードコーティング剤。

【請求項2】 表面改質酸化チタン微粒子が、酸化チタン微粒子を内層が酸化ケイ素を主成分とする無機酸化物、外層が酸化ケイ素と酸化ジルコニウム又は酸化ケイ素と酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムを主成分とする無機酸化物の2層で表面被覆したものであることを特徴とする請求項2記載のハードコーティング剤。

【請求項3】 表面改質酸化チタン微粒子を構成する各成分の割合が、 $TiO_2$  55~96.9重量%、 $SiO_2$  3~35重量%、 $ZrO_2$  0.1~10重量%、 $Al_2O_3$  0~10重量%の範囲であることを特徴とする請求項1記載のハードコーティング剤。

【請求項4】 ハードコーティング剤を硬化させた被膜中に含有される表面改質酸化チタン微粒子の割合が5~80重量%であることを特徴とする請求項1, 2又は3記載のハードコーティング剤。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項に記載されたハードコーティング剤によるハードコート膜が形成されたことを特徴とする物品。

【請求項6】 請求項1乃至4のいずれか1項に記載されたハードコーティング剤によるハードコート膜が形成された眼鏡用プラスチックレンズ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、眼鏡用プラスチックレンズなどのプラスチック製品、その他の物品表面に透明ハードコート膜を形成するために用いるハードコーティング剤及びそのハードコート膜が形成された物品に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来より、プラスチック製品の欠点である耐擦傷性、耐溶剤性などを補うためにその表面にハードコーティング剤を処理してハードコート膜を形成することが行われている。

## \* \* 【請求項1】 (1) 下記一般式(1)

$$\dots (1)$$

特に、耐候性が求められる眼鏡に代表される光学物品やガラス代替材料などの分野において、各種シリコン化合物をバインダーとするシリコン系ハードコーティング剤が有力となっている。

【0003】 このハードコーティング剤には、被膜の硬度を高めるなどの目的で、骨材として種々の無機微粒子を配合することが提案されており、そのうちコロイダルシリカを骨材として使用する例としては、硬化触媒との組合せの提案が多く、例えばアルミニウム・キレート化合物を用いた例(特公昭57-2735号公報)、過塩素酸アンモニウムを用いた例(特公昭62-9266号公報)、過塩素酸アルミニウムを用いた例(特開平2-189380号公報)などを具体例として挙げるができる。しかしながら、これらのコロイダルシリカを用いたものは、硬化した被膜の屈折率が低いため、屈折率が1.55~1.70という高い値を示す材料に適用する場合、屈折率差が大き過ぎ、干渉縞が発生してしまうという欠点がある。

【0004】 また、酸化アンチモン・ゾルを骨材として用いる系も提案されている(特公昭61-54331号公報)。この系の硬化被膜が示す屈折率は、シリカ系が示す屈折率と比較して若干高くなるものの、満足なレベルには至っていない。

【0005】 更に、酸化スズ・ゾルを骨材として用いる系も提案されている(特公平3-51733号、特開平6-24746号公報)。この系においても被膜の屈折率の向上は不十分であり、ハードコーティング液自身の安定性も不足しており、更にこの硬化層上に設ける無機酸化物よりなる反射防止層、特に酸化ケイ素層との密着性に欠ける。また反射防止層を蒸着後の表面硬度がコロイダルシリカ系と比較してかなり低下するという欠点もある上、干渉縞の発生防止も完全ではない。

【0006】 酸化チタン-酸化鉄の複合粒子を利用する系も提案されている(特開平2-178219号、同3-68901号公報)が、この系では酸化鉄を含有するため黄変しやすく耐候性に欠け、光学物品に使用することはできない。

【0007】 なおまた、酸化チタン・ゾルを利用する系も提案されている(特開平3-68901号、特開昭63-185820号公報)。これは、酸化ケイ素又は酸化ジルコニアを酸化チタン表面に被覆した微粒子を用いるもので、有機溶媒に対する分散性に優れ、ハードコーティング液の安定性も良好となり、屈折率も向上したが、酸化チタンに特有の黄変性は完全には解決しておらず、反射防止層との密着性も不足しており、また表面硬度も不十分で、満足すべきものではない上、干渉縞の発生防止も完全ではない。

【0008】 更に、酸化セリウムと酸化チタンとの複合

3

微粒子を利用する系も提案されており（特開平2-264902号、同4-214028号公報）、この系は黄変性については良好なレベルに至っているが、上記改質された酸化チタン・ゾルと同様な欠点は改良されていない。

【0009】本発明は上記事情を改善するためになされたもので、黄変の問題もなく、また反射防止膜との密着性も良好である上、干渉縞の発生も良好に防止され、し\*



（但し、式中 $R^1$ は炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、（メタ）アクリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基を表わし、 $R^2$ は炭素原子数1～10のアルキル基又はアリール基を表わし、 $R^3$ は炭素原子数1～6のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシアルキル基又はアシル基を表わし、 $m$ 及び $n$ は0、1又は2であり、 $m+n$ は0、1又は2である。）で示されるシラン化合物及び／又はその加水分解物をバインダーとし、骨材に酸化チタン微粒子を酸化ケイ素と酸化ジルコニウム又は酸化ケイ素と酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムとにより表面被覆処理した表面改質酸化チタン微粒子、特に酸化チタン微粒子を内層が酸化ケイ素を主成分とする無機酸化物、外層が酸化ケイ素と酸化ジルコニウム又は酸化ケイ素と酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムを主成分とする無機酸化物の2層で表面被覆した表面改質酸化チタン微粒子を用いると共に、硬\*



（但し、式中 $R^1$ は炭素原子数1～10のアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、（メタ）アクリルオキシ基、メルカプト基、アミノ基もしくはシアノ基を有する有機基を表わし、 $R^2$ は炭素原子数1～10のアルキル基又はアリール基を表わし、 $R^3$ は炭素原子数1～6のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシアルキル基又はアシル基を表わし、 $m$ 及び $n$ は0、1又は2であり、 $m+n$ は0、1又は2である。）で示されるシラン化合物及び／又はその加水分解物である。

【0013】ここで、 $R^1$ の具体例を挙げると、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、フェネチル基などのアリール基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基などのハロゲン化アルキル基、 $p$ -クロロフェニル基などのハロゲン化アリール基、ビニル基、アリル基、9-デセニル基、 $p$ -ビニルベンジル基などのアルケニル基、3-グリシドキシプロピル基、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、9, 10-エポキシデシル基など

4

\* かも優れた耐擦傷性を有するハードコーティング剤及びそれによるハードコート膜が形成された物品を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式（I）

…（I）

10 ※ 化触媒にアルミニウムの過塩素酸塩を用いることにより、硬化被膜の高屈折率が可能となり、高屈折率基材に干渉縞が発生しない被膜の形成が可能となること、また耐候性が良好で、被膜が黄変しない上、硬化性に優れ、高硬度で耐擦傷性に優れた被膜の形成が可能となり、しかも本被膜上に $SiO_2$ 層を含む多層の無機酸化物層よりなる反射防止層を形成する場合、該層との密着性に優れることを知見し、本発明をなすに至った。

【0011】従って、本発明は、（1）上記式（I）のシラン化合物及び／又はその加水分解物と、（2）上記表面改質酸化チタン微粒子と、（3）過塩素酸アルミニウムとを含有するハードコーティング剤、及びこのハードコーティング剤によるハードコート膜が形成された眼鏡用プラスチックレンズ等の物品を提供する。

【0012】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明のハードコーティング剤は、各種基材上に硬質の硬化膜（ハードコート膜）を形成するために用いるもので、その第1成分は、下記一般式（I）

…（I）

のエポキシ基含有有機基、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピル基、 $\gamma$ -アクリルオキシ基などの（メタ）アクリルオキシ基含有有機基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基含有有機基、 $p$ -メルカプトメチルフェニルエチル基などのメルカプト基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピル基などのアミノ基含有有機基、 $\beta$ -シアノエチル基などのシアノ基含有有機基などを例示することができる。

【0014】また、 $R^2$ としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基などを例示することができる。 $R^3$ としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、イソプロベニル基などのアルケニル基、メトキシエチル基などのアルコキシアルキル基、アセチル基などのアシル基などを挙げることもできる。

【0015】 $m$ 及び $n$ は0、1又は2であり、 $m+n$ は0、1又は2である。即ち、本発明に用いるシラン化合物は、接着性のあるバインダーとして作用する性質があるので、加水分解性基が0又は1、即ち（ $m+n$ ）が3又は4の化合物を使用することは好ましくない。

【0016】これらの条件を満たすシラン化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロボキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリプロボキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -( $\beta$ -グリシドキシエトキシ)プロビルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシラン等のトリアルコキシ又はトリアルシロキシシラン類及びジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルフェニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルメチルジイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン又はジアシルオキシシラン類、テトラアルコキシシラン類の例としてはメチルシリケート、エチ

ルシリケート、*n*-プロピルシリケート、イソプロピルシリケート、*n*-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケート及びt-ブチルシリケート等を挙げることができる。

【0017】また、これらのシラン化合物はバインダーとして機能し得るならば部分あるいは完全加水分解したものを使用してもよい。

【0018】これらのシラン化合物及びその加水分解物は1種を単独で又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0019】次に、本発明の第2成分は、酸化チタン微粒子を酸化ケイ素と酸化ジルコニウム又は酸化ケイ素と酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムとにより表面被覆処理した表面改質酸化チタン微粒子であり、かかる表面改質酸化チタン微粒子を用いることにより、被膜の屈折率を上げることができ、また骨材として被膜の硬度を高めることができると共に、反射防止膜の密着性を上げることができる。

【0020】この場合、本発明においては、特に使用する表面改質酸化チタン微粒子として、異なる2層で酸化チタン微粒子の表面をしっかりと被覆した構造を有することが有効であり、酸化チタン微粒子の表面をまず酸化ケイ素を用いて被覆し、更にその上層に酸化ケイ素と酸化ジルコニウムの混合物あるいは酸化ケイ素と酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムの混合物を主成分とする無機酸化物で被覆したものを使用することが推奨される。この2層構造を採用することにより以下の利点が生じる。即ち、第1点として、酸化チタンを核とするため高屈折率化が可能となる。第2点として、酸化ケイ素でしっかりと被覆しているため粒子の強度が強くなり、結果として硬化後の被膜及び反射防止膜形成後の被膜の硬度が高くなる。また第3点として、上層中にジルコニアあるいはジルコニアと酸化アルミニウムを含有しているため、チタン原子が光により励起されるエネルギーを吸収分散し安定化させる効果があり、黄変の防止が可能となる。なお、酸化チタン微粒子中あるいは内層中にこれらの原子を含有させると、結合距離が異なるため、粒子強度が低下するおそれがある。第4点として、外層に酸化ケイ素を含有するため反射防止層を設ける場合に密着性が大幅に向上し、バインダーとして機能するシラン化合物との反応性も高く、被膜の高硬度化が可能となる。第5点として、チタン粒子の表面が他の無機酸化物により完全に保護されているため、本発明の表面改質酸化チタン微粒子の溶液中での安定性は高く、それに関連してハードコーティング剤の安定性も向上する。この場合、酸化チタン微粒子の表面を酸化ケイ素の1層のみで被覆した場合には、黄変の防止が難しく光学部品への応用ができないという欠点がある。また、表面の被覆が完全に達成されないため、安定性に欠けるという短所もある。更に、酸化ケイ素又は酸化ジルコニウムのみに表面処

7

理した系では、粒子の強度が弱くなるため満足すべき被膜硬度及び反射防止膜形成後の膜硬度が得られないという欠点がある。また、表面の保護が不完全であるため、溶液中での安定性及びハードコーティング剤の安定性もなお不十分である。

【0021】本発明における表面改質された酸化チタン微粒子中に含有される各成分の割合は、

TiO<sub>2</sub> 55～96.9重量%

SiO<sub>2</sub> 3～35重量%

ZrO<sub>2</sub> 0.1～10重量%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～10重量%

の範囲であることが好ましい。

【0022】酸化チタンの含有量がこの範囲より低いと十分な屈折率の向上が見込めないおそれがあり、また、この範囲を超えると黄変の防止、硬度向上、安定性が満足し得ない場合が生じる。酸化チタン含有量は、より好ましくは60～94.9重量%である。

【0023】また、酸化ケイ素の含有量が上記範囲未満では、硬化被膜の硬度低下、ゾル及びハードコーティング剤溶液の安定性が不足したり、反射防止膜の密着性が低下する傾向にあり、また、上記範囲を超えると、酸化チタンの含有量が低下するため屈折率の向上が期待できない場合が生じる。酸化ケイ素の配合量は、より好ましくは5～35重量%である。

【0024】酸化ジルコニウムの含有量が上記範囲より低いと硬化被膜の黄変防止が低下し、上記範囲を超えると酸化チタン及び酸化ケイ素の含有量が低下することに基づく問題が生じる。酸化ジルコニウム含有量は、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0025】酸化アルミニウムを配合した場合、その量が多すぎると酸化チタン及び酸化ケイ素の含有量が低下することに基づく問題が生じるので、上記範囲以下が好ましく、より好ましくは0～5重量%である。

【0026】また、内層のSiO<sub>2</sub>層の本系の表面改質した酸化チタン微粒子における比率は1～25重量%であることが好ましい。酸化ケイ素の含有量がこの範囲未満では硬化被膜の強度低下、ゾル及びハードコーティング剤溶液の安定性が不足したり、反射防止膜の密着性が低下する傾向にあり好ましくない。また、この範囲を超えると母核である酸化チタンの含有量が低下するため屈折率の向上が期待できなくなる場合が生じる。より好ましくは1～20重量%である。

【0027】上記表面改質酸化チタン微粒子は、酸化チタン微粒子の表面に酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、更に必要に応じて酸化アルミニウムを用いて2層の被覆処理を行うことにより得ることができる。被覆処理の方法は酸化チタン微粒子を含有する水溶液中含Si、Zr及びAl化合物を添加・分散させ、更に系全体を加熱し、母核である酸化チタン微粒子上に水中に分散した水酸基を含有する前記金属化合物を吸着・堆積させ、最終

8

的にチタン粒子表面に化学結合させればよい。このような被覆処理の方法は従来公知の種々の方法に準じて行うことができる（例えば特開昭63-185820号公報参照）。特に、内層が酸化ケイ素、外層が酸化ケイ素と酸化ジルコニウム又は酸化ケイ素と酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムの2層で表面被覆する場合には、酸化チタン・ゾル又はその前駆体液にまずケイ素化合物を添加・作用させ、次いでケイ素化合物、ジルコニア化合物及び必要に応じてアルミニウム化合物を添加・作用させればよい。

【0028】作用させるケイ素化合物としては、水中に分散可能で、水中で縮合反応し得る水酸基を有しているものであればいずれのものでも使用可能で、シリカゲル、シリカゾル、ケイ酸液、ケイ素のアルコキシドなどを使用することができる。少量の使用で均一かつ緻密な被膜を形成する目的からは、ケイ酸塩、ケイ素のアルコキシドの加水分解物などの分子量が低く、縮合・硬化性に富む材料を使用した方がよい。

【0029】ジルコニア化合物、アルミニウム化合物は、それぞれのゾル或いはそれぞれの塩化物、硫酸塩、炭酸塩などの塩化物の水溶液の形で作用させることができる。

【0030】この被覆作用を促進するためには、加熱すればよく、60℃以上に加熱して処理することが好ましい。

【0031】なお、いくつかの酸化チタン微粒子が凝集したものを、上記処理でこれらの無機酸化物により被覆したものでも、硬化被膜の特性に悪影響を与えない限り使用してもよい。また、硬化被膜に悪影響を与えない限り、出発物質に酸化チタン微粒子・ゾルの前駆体である低分子量のチタン酸の水溶液或いは分散液を使用してもよい。この場合、前駆体である低分子量のチタン酸が酸化チタン微粒子に成長していくと同時に酸化ケイ素により被覆されるので、より微小な粒子にとどめることができる。

【0032】また、分散媒は一般的には水が用いられるが、メタノール、エタノール、ブタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、THF、ジオキサンなどの有機溶媒を使用することもできる。

【0033】なお、硬化被膜の特性に悪影響を与えない限り、母核の酸化チタン微粒子中にSi、Sn、Ce、Fe、希土類元素などの金属酸化物をドーピングしたような形であるいは部分的に混晶になったような形で含有しても差し支えない。

【0034】この表面改質酸化チタン微粒子の好ましい平均粒径は1～300μmの範囲である。

【0035】ハードコーティング剤中に含有される表面改質酸化チタン微粒子の割合は、硬化被膜中に5～80重量%含有されることが好ましい。この範囲より低いと

硬化被膜の屈折率が希望する水準まで向上しない場合があり、この範囲を超えるとバインダー成分のシラン化合物の割合が低くなりすぎて被膜が形成されなくなったり、クラックが発生したり、透明性が低下するなどのおそれが生じる場合がある。より好ましくは10~70重量%である。

【0036】本発明のハードコーティング剤においては、第3成分の硬化用触媒として過塩素酸アルミニウムを使用する。即ち、シリコン系ハードコーティング剤用の硬化触媒としては、従来より種々のものが知られている。例えば、有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、亜硝酸、チオシアン酸、アルミン酸などの金属塩、アミン化合物などの塩基、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウムのアルコキシド又は錯化合物などを挙げるができる。しかしながら、本系にこれらの触媒を適用しても硬化性が不十分なため干渉縞の発生を抑えることができず、被膜の白化を防止することができない。これに対し、過塩素酸アルミニウムを触媒とした場合のみこれらの欠点を回避することができるものである。

【0037】ここで、過塩素酸アルミニウムの使用量は触媒量であり、通常硬化被膜（固形分）中に含有される触媒の量は0.01~10重量%であり、より好ましくは0.01~5重量%である。

【0038】本発明のハードコーティング剤には、必要に応じて、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などの有機樹脂、メタノール、エタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルセロソルブ等の有機溶剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、フェノール系等の紫外線吸収剤、ポリエーテル変性シリコンオイル、フッ素系界面活性剤などを添加することができる。

【0039】本発明のハードコーティング剤は、各種基材上にハードコート膜を形成する。この場合、塗工方法としては公知の方法でよく、ディッピング法、スピン法、スプレー法等の方法が適用できるが、面精度の面からディッピング法、スピン法が特に好ましい。なお、本ハードコーティング剤を基材に塗布する前に、酸、アルカリ、各種有機溶媒による化学的処理、プラズマ等による物理的処理、或いは各樹脂を用いたプライマー処理を行うことにより基材と硬化膜との密着性を向上させることができる。

【0040】硬化条件としては、50~200℃で加熱硬化させることができ、好ましくは80~150℃の熱風加熱や遠赤外線加熱などを採用することができる。

【0041】本発明のハードコーティング剤を用いてハードコート膜を形成する場合、その厚さは0.1~20μmが好適であり、更に好ましくは0.5~10μmである。薄すぎると十分な硬度が得られず、厚すぎるとク

ラックが発生し易くなったり、密着性が低下するおそれが生じる。

【0042】本発明のハードコーティング剤は各種プラスチック材料に好適に適用され、特にポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、変性アクリル樹脂、ウレタン樹脂、チオウレタン樹脂、ハロゲン化ビスフェノールAとエチレングリコールの重縮合物、アクリルウレタン樹脂、ハロゲン化アリール基含有アクリル樹脂、含硫黄樹脂等の1.55~1.75の屈折率を示す高屈折率基材に最適である。本発明のハードコーティング剤は、これら高屈折率基材に塗布しても干渉縞の発生もなく、良好な外観でコート膜が形成される。

【0043】また、本発明のコーティング剤で得られる硬化被膜は分散染料で染色可能であるが、染色する際は各種分散染料の濃度、温度、時間等により染色条件を任意に決めることができる。

【0044】本発明のハードコーティング剤は、眼鏡レンズ、カメラ用レンズ、自動車用窓ガラス、液晶ディスプレイ用光学フィルターなど、特に眼鏡レンズにハードコート膜を形成する場合に有効である。

【0045】この場合、このようにハードコート膜を形成した上に必要により反射防止膜、特に多層反射防止膜を形成することができる。

【0046】本発明のハードコーティング硬化膜上に設けられる多層反射防止膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層することにより形成することができ、真空蒸着装置中で各種無機酸化物と電子ビームなどにより真空下気化させ、基材上に蒸着させることにより形成することができる。低屈折率膜としては、二酸化ケイ素膜、フッ化マグネシウム膜などを挙げるができるが、耐擦傷性及び耐熱性などの面から特に二酸化ケイ素膜を用いることが好ましい。また、高屈折率膜としては、酸化チタン膜、酸化アルミニウム膜、酸化タンタル膜、酸化ジルコニウム膜、希土類などの酸化物膜などを挙げるができる。

【0047】

【発明の効果】本発明のハードコーティング剤は、下記の利点を備えたものである。

(a) 硬化被膜は耐候性に優れ、黄変しない。

(b) 反射防止層との密着性が優れている。

(c) 硬化性に優れ、硬化被膜の緻密性が高く、干渉縞の生成を防止できる。

(d) 表面硬度が高く、かつ反射防止層設置後の表面硬度も高い。

(e) 硬化被膜の屈折率を高くすることができ、基材の屈折率が高い部品にも適用可能である。

【0048】従って、軽量で、加工性に優れるなどのプラスチック製部品の良好な光学特性を維持したまま、不足している耐摩傷性を向上させるハードコーティング剤として優れたものである。

【0049】

【実施例】以下、製造例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0050】〔製造例1〕

表面改質ゾルの製造方法

硫酸チタン1.0重量%水溶液に10%アンモニア水をpH8.5になるまで加えて中和し、生成した酸化チタン・ゲルを濾別した。こうして得たゲルを純水に分散させ、33%過酸化水素水を $H_2O_2/TiO_2=4$ （重量比）となるような割合で加え、80℃で5時間加熱することにより、 $TiO_2$ を2重量%含有する均一な溶液を得た。この水溶液中の酸化チタン粒子は極めて細かいため、外観上は透明であった。

【0051】これとは別にケイ酸ソーダの水溶液を陽イオン交換樹脂で処理することによりナトリウム成分を除去し、 $SiO_2$ 濃度3.0重量%のケイ酸水溶液を準備した。

【0052】上記の $TiO_2$ ゾル液とケイ酸水溶液とを $SiO_2/TiO_2=13/72$ の比率になるように混合し、95℃で40時間加熱し、酸化チタン微粒子表面に酸化ケイ素のみからなる第1層の被覆を完了した。得られた液は乳白色透明なコロイド溶液となり、経時安定性に優れた液であった。

【0053】この上に更に $(SiO_2+ZrO_2)$ よりなる第2層を被覆するために、前記のケイ酸水溶液と炭酸ジルコニルアンモニウムの $ZrO_2$ 濃度0.5重量%の水溶液と前記ケイ酸水溶液とを $ZrO_2/SiO_2=1/4$ の比率で混合したものを、前記の酸化ケイ素被覆酸化チタン・ゾル液に固形分比率が（滴下側/改質チタン・ゾル側=15/85）になるような割合で前記と同様な方法で添加し、表面被覆した。

【0054】この水溶液を真空蒸着法で固形分濃度20重量%まで濃縮した後、溶媒をメタノールに変換させ、固形分20重量%のメタノール溶液を得た。

【0055】〔製造例2〕母核の酸化チタン粒子を作る際に、硫酸第2鉄を $TiO_2/Fe_2O_3=97.5/2.5$ （重量比）になるように加え、以下、上記製造例1と同様にして表面改質ゾルを合成した。

【0056】なお、後述する他の表面改質ゾルも上記製造例1に準じて製造した。

【0057】〔実施例1〕 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン300g、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン200g、テトラメトキシシラン20g、イソブチルアルコール150gを順次フラスコに仕込んだ。氷冷下攪拌しながら0.05規定の希塩酸水114gを30分かけてゆっくりと滴下した。更に内層が $SiO_2$ 層及び外層が $(SiO_2+ZrO_2)$ 層の2層で被覆された製造例1で得た酸化チタン微粒子ゾル（ $TiO_2=72$ 重量%、 $SiO_2$ （内層）=13重量

%、 $SiO_2$ （外層）=12重量%、 $ZrO_2=3$ 重量%、触媒化成（株）製の20重量%メタノール溶液700gを添加し、20℃で16時間熟成した後、シリコーン系界面活性剤1g及びシアセトンアルコール200gを添加し、更にこれに過塩素酸アルミニウム・6水和物を5g添加してコーティング液を調製した。このコーティング液を硬化させた被膜中に含有される表面改質ゾルの割合は25.4重量%（理論値）であった。

【0058】次いで、このコーティング液を用いて屈折率1.60の樹脂で製造したレンズに浸漬法で塗工し、120℃で60分間硬化させた（この表面ハードコーティング処理したレンズを以下A-1と呼ぶ）。

【0059】このハードコーティング処理済みのレンズに、以下の手順で反射防止膜を形成した。電子ビーム加熱式真空蒸着装置を用い、蒸着原料として低屈折率膜用に $SiO_2$ 焼結体を高屈折率膜用に $(ZrO_2+Ta_2O_5+Y_2O_3)$ の混合焼結体を使用し、多層の無機酸化物からなる反射防止膜を設けた。但し最内層は $SiO_2$ 層である（このマルチコート表面処理を施したレンズを以下A-2と呼ぶ）。

【0060】〔実施例2〕 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン100g、テトラメトキシシラン50g、内層が $SiO_2$ 層及び外層が $(SiO_2+ZrO_2)$ 層の2層で被覆された酸化チタン微粒子ゾル（ $TiO_2=84$ 重量%、 $SiO_2=15$ 重量%、 $ZrO_2=1$ 重量%）の20重量%メタノール溶液1500gを使用する以外は実施例1と同様にしてコーティング液を調製した。この系での硬化被膜中に含有される表面改質ゾルの割合は49.8重量%（理論値）であった。

【0061】実施例1と同様にしてハードコーティング処理した屈折率1.66の樹脂製レンズ（B-1）、マルチコート処理したレンズ（B-2）をそれぞれ作成した。

【0062】〔実施例3〕実施例1の表面改質酸化チタン微粒子ゾルの代わりに、内層が $SiO_2$ 層及び外層が $(SiO_2+ZrO_2+Al_2O_3)$ 層の2層で被覆された酸化チタン微粒子ゾル（ $TiO_2=64$ 重量%、 $SiO_2=30$ 重量%、 $ZrO_2=5$ 重量%、 $Al_2O_3=1$ 重量%）の20重量%メタノール溶液800gを使用する以外は実施例1と同様にしてコーティング液を調製した。この系での硬化被膜中に含有される表面改質酸化チタン・ゾルの割合は28.0重量%（理論値）であった。

【0063】実施例1と同様にしてハードコーティング処理した屈折率1.60の樹脂製レンズ（C-1）、マルチコート処理したレンズ（C-2）をそれぞれ作成した。

【0064】〔実施例4〕製造例2で得られた表面改質酸化チタン・ゾルを用いる以外は実施例2と同様にして樹脂製レンズ（D-1）、マルチコートレンズ（D-2）をそれぞれ作成した。

【0065】〔実施例5〕実施例1の表面改質酸化チタン微粒子ゾルの代わりに、内層が $\text{SiO}_2$ 層及び外層が $\text{ZrO}_2$ 層の2層で被覆された酸化チタン微粒子ゾル( $\text{TiO}_2=72$ 重量%、 $\text{SiO}_2=25$ 重量%、 $\text{ZrO}_2=3$ 重量%)の20重量%メタノール溶液700gを使用する以外は実施例1と同様にしてコーティング液を調製した。

【0066】実施例1と同様にしてハードコーティング処理した屈折率1.60の樹脂製レンズ(E-1)、マルチコート処理したレンズ(E-2)をそれぞれ作成した。

【0067】〔実施例6〕実施例1の表面改質酸化チタン微粒子ゾルの代わりに、 $\text{SiO}_2$ 30重量%/ $\text{ZrO}_2$ 5重量%/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 1重量%の1層を酸化チタン粒子に被覆した酸化チタン微粒子ゾルの20重量%メタノール溶液800gを使用する以外は実施例1と同様にしてコーティング液を調製した。この系での硬化被膜中に含有される表面改質酸化チタン・ゾルの割合は28.0重量%(理論値)であった。

【0068】実施例1と同様にしてハードコーティング処理した屈折率1.60の樹脂製レンズ(F-1)、マルチコート処理したレンズ(F-2)をそれぞれ作成した。

【0069】〔比較例1〕実施例2の表面改質酸化チタン微粒子ゾルの代わりに、 $\text{SiO}_2$ 層のみで被覆された酸化チタン微粒子ゾル( $\text{TiO}_2=85$ 重量%、 $\text{SiO}_2=15$ 重量%)の20重量%メタノール溶液1500gを使用する以外は実施例2と同様にしてコーティング液を調製した。この系での硬化被膜中に含有される酸化チタン微粒子ゾルの割合は49.8重量%(理論値)であ

った。  
【0070】実施例2と同様にしてハードコーティング処理した屈折率1.66の樹脂製レンズ(G-1)、マルチコート処理したレンズ(G-2)をそれぞれ作成し

た。

【0071】〔比較例2〕実施例2における過塩素酸アルミニウムの代わりにアルミニウム・アセチルアセトナート錯体5gを使用する以外は実施例2と同様にしてコーティング液を調製した。

【0072】実施例2と同様にしてハードコーティング処理した屈折率1.66の樹脂製レンズ(H-1)、マルチコート処理したレンズ(H-2)をそれぞれ作成した。

【0073】〔比較例3〕実施例2の表面改質酸化チタン微粒子ゾルの代わりに、 $\text{ZrO}_2$ 層のみで被覆された酸化チタン微粒子ゾル( $\text{TiO}_2=85$ 重量%、 $\text{ZrO}_2=15$ 重量%)の20重量%メタノール溶液1500gを使用する以外は実施例2と同様にしてコーティング液を調製した。

【0074】実施例2と同様にしてハードコーティング処理した屈折率1.66の樹脂製レンズ(I-1)、マルチコート処理したレンズ(I-2)をそれぞれ作成した。

【0075】〔比較例4〕酸化チタン80重量%及び酸化セリウム20重量%よりなる複合酸化物微粒子の表面を酸化ケイ素で被覆したゾル( $\text{TiO}_2=68$ 重量%、 $\text{CeO}_2=17$ 重量%、 $\text{SiO}_2=15$ 重量%)の20重量%メタノール溶液を用いる以外は実施例1と同様にしてコーティング液を調製した。この系での硬化被膜中に含有される表面改質酸化チタン・ゾルの割合は25.4重量%(理論値)であった。

【0076】実施例1と同様にしてハードコーティング処理した屈折率1.60の樹脂製レンズ(J-1)、マルチコート処理したレンズ(J-2)をそれぞれ作成した。

【0077】上で用いた各ゾルの組成を表1に示す。

【0078】

【表1】

		内 層	外 層			母 核
実 施 例	1	SiO <sub>2</sub> 13%	SiO <sub>2</sub> 12%	ZrO <sub>2</sub> 3%	—	TiO <sub>2</sub> 72%
	2	" 8	" 7	" 1	—	" 84
	3	" 10	" 20	" 5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	" 64
	4	" 8	" 7	" 1	—	TiO <sub>2</sub> 82 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2
	5	" 25	—	—	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3	TiO <sub>2</sub> 72
	6	SiO <sub>2</sub> 30 ZrO <sub>2</sub> 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	—	—	—	" 64
比 較 例	1	SiO <sub>2</sub> 15	—	—	—	" 85
	2	" 8	SiO <sub>2</sub> 7	ZrO <sub>2</sub> 1	—	" 84
	3	ZrO <sub>2</sub> 15	—	—	—	" 85
	4	SiO <sub>2</sub> 15	—	—	—	TiO <sub>2</sub> 68 CeO <sub>2</sub> 17

【0079】次に、上記の方法で得られた表面処理レンズの特性を下記の方法で調べた。結果を表2に示す。

(a) 干渉縞の有無

蛍光灯下でレンズ表面の硬化膜を目視で判定した。

(b) 耐擦傷性

500gの荷重下、スチールウール#0000で硬化被膜表面を10回擦り、傷の入り方を目視で判定した。

(c) 密着性

JIS K-5400の第6.15項に準じ、硬化被膜を1mm間隔で100目クロスカットし、セロハンテ-

プ(ニチバン(株)製)による剥離テストを行い、剥離しなかった目数を調べた。

(d) 耐溶剤性

アセトンを含浸させた脱脂綿で硬化被膜を軽く100回擦り、透明性を目視で判定した。

(e) 耐候性

表面処理レンズをキセノン・ウェザーメーター中で200時間光照射した後、外観の変化を目視で調べた。

【0080】

【表2】

		干 渉 稿	耐振傷性	密 着 性	耐溶剤性	耐 候 性
実施例 1	A-1	な し	異常なし	100/100	異常なし	変化なし
	A-2	な し	異常なし	100/100	異常なし	変化なし
実施例 2	B-1	な し	異常なし	100/100	異常なし	変化なし
	B-2	な し	異常なし	100/100	異常なし	変化なし
実施例 3	C-1	な し	異常なし	100/100	異常なし	変化なし
	C-2	な し	異常なし	100/100	異常なし	変化なし
実施例 4	D-1	な し	異常なし	100/100	異常なし	変化なし
	D-2	な し	異常なし	100/100	異常なし	変化なし
実施例 5	E-1	な し	異常なし	80/100	異常なし	変化なし
	E-2	な し	異常なし	75/100	異常なし	変化なし
実施例 6	F-1	な し	傷 2~3 本	95/100	異常なし	変化なし
	F-2	な し	傷 2~3 本	95/100	異常なし	変化なし
比較例 1	G-1	ややあり	異常なし	100/100	異常なし	やや黄変
	G-2	ややあり	異常なし	95/100	異常なし	やや黄変
比較例 2	H-1	あ り	傷 2~3 本	100/100	やや白化	変化なし
	H-2	あ り	異常なし	100/100	やや白化	変化なし
比較例 3	I-1	ややあり	異常なし	100/100	異常なし	黄 変
	I-2	ややあり	異常なし	85/100	異常なし	黄 変
比較例 4	J-1	ややあり	傷 2~3 本	100/100	異常なし	やや黄変
	J-2	ややあり	傷 2~3 本	100/100	異常なし	やや黄変

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
 G 0 2 C 7/10  
 // B 2 9 K 83:00

識別記号 庁内整理番号

F I  
 G 0 2 B 1/10

技術表示箇所

Z

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**